

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-095773

(43)Date of publication of application : 25.03.2004

(51)Int.Cl.

H01L 21/312
C08F291/00
H01L 21/3065
H01L 21/768

(21)Application number : 2002-253713

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 30.08.2002

(72)Inventor : SUWA MITSUFUMI

(54) COMPOSITION FOR SEMICONDUCTOR DEVICE, AND METHOD FOR MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic flattening material used for a semiconductor device having excellent removability.

SOLUTION: This composition for the semiconductor device becomes insoluble in an organic solvent and/or an alkaline aqueous solution by light and/or heat treatment (pretreatment), and the composition to be dry etched has an etching rate of 1.2 times or more after posttreatment with respect to the composition after light and/or heat treatment (posttreatment) and contains (a) a polymer soluble in an organic low molecular weight compound of a liquid at 23° C at atmospheric pressure, and (b) a low molecular weight compound having a polymerizable group and/or a crosslinkable group.

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-95773

(P2004-95773A)

(43) 公開日 平成16年3月25日(2004.3.25)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
H O 1 L 21/312	H O 1 L 21/312	A
C O 8 F 291/00	C O 8 F 291/00	4 J O 2 6
H O 1 L 21/3065	H O 1 L 21/302 1 O 5 A	5 F O 0 4
H O 1 L 21/768	H O 1 L 21/90	5 F O 3 3
		5 F O 5 8
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 27 頁)		
(21) 出願番号 特願2002-253713 (P2002-253713) (22) 出願日 平成14年8月30日 (2002.8.30)	(71) 出願人 000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号 (72) 発明者 諏訪 充史 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内 Fターム(参考) 4J026 AA17 AA44 AB02 AB07 AB17 AB19 BA17 BA28 DB06 DB12 DB13 DB36 GA07 5F004 AA11 DA00 DA01 DA16 DA23 DB23 EA26 EB01 EB03 FA01 FA08 5F033 HH11 JJ11 KK00 MM01 MM02 QQ04 QQ09 QQ11 QQ37 XX01 5F058 AA06 AC10 AG01 AG09 AH10	

(54) 【発明の名称】 半導体装置用組成物、およびそれを用いた半導体装置の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 除去性に優れた半導体装置に用いられる有機平坦化材料を提供する。

【解決手段】 光および／または熱処理（前処理）により、有機溶剤および／またはアルカリ水溶液に不溶となり、さらに光および／または熱処理（後処理）後、ドライエッチング処理する組成物に関し、前記後処理後のエッチングレートが、前記前処理後のエッチングレートに対し、1.2倍以上であり、該組成物が下記（a）および／または（b）を含有することを特徴とする半導体装置用組成物。

（a） 23℃大気圧下で液体である有機低分子化合物に可溶性のポリマー

（b） 重合性基および／または架橋性基を有する低分子化合物

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

光および／または熱処理（前処理）により、有機溶剤および／またはアルカリ水溶液に不溶となり、さらに光および／または熱処理（後処理）後、ドライエッチング処理する組成物に関し、前記後処理後のエッチングレートが、前記前処理後のエッチングレートに対し、1.2倍以上であり、該組成物が下記（a）および／または（b）を含有することを特徴とする半導体装置用組成物。

（a）23℃大気圧下で液体である有機低分子化合物に可溶性のポリマー

（b）重合性基および／または架橋性基を有する低分子化合物

【請求項 2】

（c）酸発生剤を含有することを特徴とする請求項 1 記載の半導体装置用組成物。

【請求項 3】

請求項 1 の組成物が（a）成分および（b）成分を含有するかまたは、（a）成分を含有するものであって、該（a）成分が重合性基および／または架橋性基を有することを特徴とする請求項 1 記載の半導体装置用組成物。

【請求項 4】

（a）成分が酸解離性基を含有することを特徴とする請求項 1 記載の半導体装置用組成物。

【請求項 5】

（b）成分が酸解離性基を含有することを特徴とする請求項 1 記載の半導体装置用組成物。

【請求項 6】

（c）成分が光および／または熱により酸を発生することを特徴とする請求項 2 記載の半導体装置用組成物。

【請求項 7】

該半導体装置用組成物が、（d）光および／または熱によりラジカルを発生するラジカル発生剤を含有することを特徴とする請求項 1 記載の半導体装置用組成物。

【請求項 8】

前記の光が紫外光であることを特徴とする請求項 1 記載の半導体装置用組成物。

【請求項 9】

多層の配線とこれらを絶縁分離する層間絶縁膜からなり、下部配線層と、前記下部配線層を被覆する層間絶縁膜と、前記下部配線層上の層間絶縁膜に形成された開口部（孔）を介して前記下部配線層と接続された上部配線層を有する半導体装置の製造法であって、前記下部配線層上の層間絶縁膜上に、配線溝を形成する際のエッチングマスクとなる配線溝パターン層を形成する工程と、前記配線溝パターン層上に、接続用開口部（孔）を形成する際のエッチングマスクとなる開口部パターン層を形成する工程の間に、エッチングにより除去がされる有機平坦化膜として、請求項 1～8 のいずれか記載の組成物を使用して形成することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体装置およびその製造に関し、特に、いわゆるダマシン（damascene）法を用いて形成された多層配線構造、およびそのような多層配線構造を有する半導体装置を製造する際に利用される有機平坦化膜や、反射防止膜等に適した組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

半導体装置の高性能化および微細化に伴い、多層配線技術は半導体装置製造において必要な技術となっている。半導体集積回路における配線層の形成法として、絶縁膜上にアルミニウム（Al）合金またはタングステン（W）などの高融点金属薄膜を成膜した後、フォ

10

20

30

40

50

トリソグラフィ工程により配線用薄膜上に配線パターンと同一形状のレジストパターンを形成し、それをマスクとしてドライエッチング工程により配線パターンを形成する方法が知られている。しかし、このA1合金等を用いる方法では配線の微細化に伴い、配線抵抗の増大が顕著となり、それに伴い配線遅延が増加し、半導体装置の性能が低下する等の問題がある。特に高性能なロジックLSIにおいては、その性能阻害要因として大きな問題が生じている。

【0003】

このため、絶縁膜に形成した溝上に銅(Cu)を主導体層とする配線用金属を埋め込んだ後、溝外部の余分な金属をCMP法(化学機械研磨法)を用いて除去することにより溝内に配線パターンを形成する方法(いわゆるダマシン法)が検討されている。

10

【0004】

しかし、ダマシン法、特に、デュアル(dual)ダマシン法(配線形成用の配線溝と層間接続配線が形成される接続孔とを形成した後に配線および層間接続配線を同時に形成するダマシン法)による多層配線の形成工程について、特開2000-349150号公報のように以下の問題があることが知られている。デュアルダマシン法による溝(配線溝)および孔(接続孔)の形成方法は、大きく分けて2つの方式がある。孔先方式とセルフアライン方式である。孔先方式は、下層配線の上に形成された層間絶縁膜(配線形成用の絶縁膜である線間絶縁膜を含む)に、下層配線に到達する深い孔をまず形成する。この孔の形成は、孔パターンにパターンニングされたフォトレジスト膜を層間絶縁膜上に形成し、これをマスクとして、たとえばドライエッチング法により層間絶縁膜をエッチングする。次に、反射防止材料、レジスト等でこの孔を埋め込み、その後、層間絶縁膜に配線溝を形成する。配線溝の形成は、孔の形成と同様に、溝パターンにパターンニングされたフォトレジスト膜を層間絶縁膜上に形成し、このフォトレジスト膜をマスクとして、層間絶縁膜をエッチングする。配線溝の形成前に孔を反射防止材料等で埋め込むのは、配線溝形成用のフォトレジスト膜の露光を正確に行い、加工精度を向上するためである。すなわち、孔部が埋め込まれていないと、その部分のフォトレジスト膜の表面が、孔形状を反映して平坦にならない。このような凹凸の存在する状態で露光を行えば、凹凸の存在部(孔部)での露光の散乱が生じ、精密に溝パターンが形成されない。特に、上下配線層間を接続する接続用配線が形成される孔部(接続孔)には配線溝が形成されるため、このような加工精度の低下の問題が多くこの部分で発生する。孔部を上記のように反射防止材等で埋め込めば、配線溝パターンを露光する際の問題はほぼ解消される。しかし、配線溝形成後に孔内に残存した埋め込み材(反射防止材等)を除去しなければならない。ところが、このような埋め込み材を除去することが困難であり、接続孔底部への埋め込み材残留による上下配線層間の接続不良あるいは接続抵抗増加の問題がある。特に、近年の微細化された半導体装置では接続孔径が縮小され、またアスペクト比も大きくなるため、その困難性はいっそう大きくなる。

20

30

【0005】

一方、セルフアライン方式では、配線溝および接続孔は以下のように形成できる。すなわち、下層配線の上に層間絶縁膜(この場合の層間絶縁膜には配線形成用の線間絶縁膜を含まない)を形成し、さらにシリコン窒化膜を形成する。このシリコン窒化膜に孔パターン加工を施し、さらに線間絶縁膜(たとえばシリコン酸化膜)を形成する。つまり、層間絶縁膜と線間絶縁膜との間に孔パターンに加工された中間層(シリコン窒化膜層)を形成する。そして線間絶縁膜に溝パターンを形成し、溝パターン加工後は中間層(溝パターンが形成されたシリコン窒化膜)をマスクにいて孔加工を施す。このようなセルフアライン方式では、前記のような孔(接続孔)内への埋め込み材の残留、あるいは、溝加工を行う際の加工精度の低下を回避できる。しかし、前記の中間層は、溝加工の際(エッチングの際)のエッチングストップパとして機能するものであり、また孔加工のエッチングマスクとしても機能する。このため、中間層の膜厚は相当に厚くする必要があり、少なくとも100nm程度の膜厚は必要である。シリコン窒化膜は高誘電性の材料として知られており、層間絶縁膜、線間絶縁膜の低誘電率化にとって大きなマイナス要因となる。配線間あるいは配

40

50

線層間の誘電率が大きくなれば配線間容量が大きくなり、半導体装置の高速化、高性能化の阻害要因となる。また孔は配線と孔の双方がドライエッチされる領域で規定されるため、孔形成のマスクと溝形成のマスクとのマスク合わせずれにより、出来上がりの孔径が小さくなる事態が発生しうる。孔径の縮小化は、線間接続配線に必要な抵抗値の確保を阻害し、半導体装置の高速化、高性能化の阻害要因となる。また、マスク合わせずれを避けるために、溝パターンを大きくすると配線幅及びピッチの微細化が妨げられ、高集積化が妨げられる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、孔先方式とセルフアライン方式が生じている上記の問題を解決すべく、前処理により、有機溶剤および／またはアルカリ水溶液に不溶として、レジスト等との混合性を回避し、上記後処理後に、組成物を容易に除去できるような樹脂を工業的に提供するものである。

10

【0007】

【課題を解決するための手段】

すなわち本発明は、光および／または熱処理（前処理）により、有機溶剤および／またはアルカリ水溶液に不溶となり、さらに光および／または熱処理（後処理）後、ドライエッチング処理する組成物に関し、前記後処理後のエッチングレートが、前記前処理後のエッチングレートに対し、1.2倍以上であり、該組成物が下記（a）および／または（b）を含有することを特徴とする半導体装置用組成物である。

20

（a）23℃大気圧下で液体である有機低分子化合物に可溶性のポリマー

（b）重合性基および／または架橋性基を有する低分子化合物

また、本発明の別の態様は、多層の配線とこれらを絶縁分離する層間絶縁膜からなり、下部配線層と、前記下部配線層を被覆する層間絶縁膜と、前記下部配線層上の層間絶縁膜に形成された開口部（孔）を介して前記下部配線層と接続された上部配線層を有する半導体装置の製造法であって、前記下部配線層上の層間絶縁膜上に、配線溝を形成する際のエッチングマスクとなる配線溝パターン層を形成する工程と、前記配線溝パターン層上に、接続用開口部（孔）を形成する際のエッチングマスクとなる開口部パターン層を形成する工程の間に、エッチングにより除去がされる有機平坦化膜として、上記樹脂組成物を使用し形成することを特徴とする半導体装置の製造方法である。

30

【0008】

【発明の実施の形態】

光および／または熱処理（前処理）により、有機溶剤および／またはアルカリ水溶液に不溶となり、さらに光および／または熱処理（後処理）後、ドライエッチング処理すると、前記後処理後のエッチングレートが、前記前処理後のエッチングレートに対し、1.2倍以上であるためには、上記後処理時に、該組成物が、上記前処理後の樹脂組成物に対して、分解等の化学構造変化を起こす必要がある。また、これら組成物は、基板表面に塗布して使用されるため、組成物自体が大気圧下23℃以上で液状である必要がある。

【0009】

本発明に用いられる（a）成分としては、前記後処理時に、化学構造変化を起こし易い耐熱性、耐光性、耐ドライエッチング性等が低いポリマーであることが好ましい。好ましいポリマーとして例えば、ポリウレタン、ポリウレア、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリエーテル、ラジカル重合性ポリマー、反応性基含有ポリマー等が挙げられる。組成物にする場合、これらのポリマーを2種以上用いることもできる。また、上記ポリマーは、半導体製造時のリワーク性の観点から、分子中にアルカリ可溶性基を導入することにより、アルカリ可溶性をポリマーに付与してもよい。前記アルカリ可溶性基としてはカルボキシ基、フェノール性水酸基、スルホン酸基、チオール基等が挙げられる。これらの中、基板接着性の観点からカルボキシ基、フェノール性水酸基が好ましい。

40

【0010】

さらに組成物が大気圧下23℃以上で液状である必要があることから、（a）成分は、2

50

3℃大気圧下で液体である有機低分子化合物に可溶するポリマーである必要がある。(a)成分が23℃大気圧下で液体である有機低分子化合物に可溶性するためには、好ましい重量平均分子量が存在し、それは、150000以下である。重量平均分子量が150000を越えると、組成物にする場合、23℃大気圧下で液体である有機低分子化合物に溶解することができず、液状の組成物を得ることができない場合がある。また、塗布の作業性を考慮すると、好ましい重量平均分子量は、60000以下であり、60000を越えるとポリマー種によっては、粘度が高くなり、塗布作業性に劣るという問題がある。ポリマーの重量平均分子量は、ゲルパーミッションクロマトグラフィ(GPC)(東ソー(株)社製HLC-8020)を用いて測定したポリスチレン換算分子量である。

【0011】

以下に、好ましいものとして例示することが出来るが、これ以外のポリマーも、本発明の効果を損なわない範囲で使用することもできる。

【0012】

本発明で用いるポリウレタンとは、例えば、ジオール(1)、ジイソシアネート(2)さらには、これに水または、モノアルコール(3)を反応させて得られる。ここで用いるジオール(1)としては、ポリエーテルジオール、ポリエステルジオール、ポリカプロラクトンジオール、ポリカーボネートジオール、変性ポリオルガノシロキサンポリオール等が挙げられ、好ましいポリエーテルジオールとしてはポリオキシエチレンジオール、ポリオキシプロピレンジオール、ポリオキシテトラメチレンジオール、ポリオキシブチレンジオール、ポリオキシブチレン-オキシエチレン共重合ジオール等が挙げられる。またポリエステルジオールとしては、(ポリ)エチレングリコール、(ポリ)プロピレングリコール、(ポリ)テトラメチレングリコール、1,6-ヘキサレンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、3-メチルペンタンジオール、ノナンジオール等の2価アルコールと、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、マレイン酸、フマル酸、アジピン酸、セバシン酸等の2塩基酸とを反応させて得られるものが挙げられる。ポリカプロラクトンジオールとしてはε-カプロラクトンと、(ポリ)エチレングリコール、(ポリ)テトラメチレングリコール、1,6-ヘキサレンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブタンジオール等のジオールとを反応させて得られるものが挙げられる。さらにポリカーボネートジオールとしては、DN-980、DN-981、DN-982、DN-983(以上、日本ポリウレタン社製)、PC8000(米国PPG社製)、PNOC(クラレ社製)等の市販品を挙げる事ができる。これらは2種以上用いることもできる。

【0013】

またジイソシアネート(2)としては、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、1,3-キシリレンジイソシアネート、1,4-キシリレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソフォロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、メチレンビス(4-ソクロヘキシルイソシアネート)、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ビス(2-イソシアナトエチル)フマレート、6-イソプロピル-1,3-フェニルジイソシアネート、4-ジフェニルプロパンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等を例示することができ、好ましくは、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、イソフォロンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート等を挙げる事ができる。これらは2種以上用いることもできる。

【0014】

さらに、モノアルコール(3)としては、炭素数1~20の脂肪族および、芳香族のラジカル重合性基を有しないモノアルコールを示す。モノアルコールとしては、たとえば、メタノール、エタノール、i-プロパノール、n-ブタノール、フェノール等が挙げられる

。これらモノアルコールのうち、ウレタンとの反応性を考慮して１級および２級アルコールを使用することが好ましい。これらは２種以上用いることもできる。

【００１５】

本発明に用いるポリウレタンの製造方法の例としては、ジイソシアネートとジオールとを反応させて末端にイソシアネート基を有するポリウレタンを製造し、これにモノアルコール反応させて製造する方法、ジイソシアネートとモノアルコールを反応させて末端にイソシアネート基を有するポリウレタンを製造し、これにジオールを反応させて製造する方法等を挙げることができる。ジオールに対して二官能以外のポリオール、ジイソシアネートに対して二官能以外のポリイソシアネートまたはジアミンに対して二官能以外のポリアミンを生成物がゲル化しない程度に併用することができ、通常、その併用量は、ジオール、
10 ジアミンまたはジイソシアネート１００重量部に対して、各３０重量部以下である。本発明の好ましいポリウレタンの重量平均分子量は、通常４００００以下、特に好ましくは、１０００から３００００である。重量平均分子量が、４００００を越えると、組成物にした場合、粘度が高くなり、塗布作業性に劣るという問題がある。本発明のポリウレタとは、たとえば、ポリウレタンを得るために用いられるジオールを、ジアミンに変更すること、モノアルコールを、１級または２級のモノアミンに変更する事によって同様の合成法で容易に得ることができる。

【００１６】

本発明で用いるラジカル重合性ポリマーとは、ラジカル重合性モノマーの単独重合体ポリマーおよび／または該ラジカル重合性モノマーとそれ以外の他のラジカル重合性モノマー
20 の共重合体ポリマーとして、公知の重合方法により重合させることによって得られる。

【００１７】

好ましくは溶媒中で、触媒（重合開始剤）の存在下にラジカル重合性モノマーを共重合させることによって得られる。この際用いられる溶媒としては、たとえば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール類、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル類、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテートなどのセロソルブエステル類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどのグリコールエーテル類、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピ
30 ルエーテルアセテートなどのプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、４－ヒドロキシ－４－メチル－２－ペンタノンなどのケトン類、２－ヒドロキシプロピオン酸エチル、２－ヒドロキシ－２－メチルプロピオン酸エチル、２－ヒドロキシ－２－メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酸エチル、２－ヒドロキシ－３－メチルブタン酸メチル、３－メトキシプロピオン酸メチル、３－メトキシプロピオン酸エチル、３－エトキシプロピオン酸エチル、３－エトキシプロピオン酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、DMF（ジメチルホルムアミド）、NMPなどの非プロトン性極性溶媒などが挙げられる。これらの溶媒は、重合性モノマーの合計１
40 ００重量部に対して、通常２０～１０００重量部の量で用いられる。また触媒としては、一般的にラジカル重合開始剤として知られているものを広く用いることができ、たとえば、２，２’－アゾビスイソブチロニトリル、２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）、２，２’－アゾビス（４－メトキシ－２，４－ジメチルバレロニトリル）などのアゾ化合物、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ｔ－ブチルパーオキシピバレート、１，１’－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）シクロヘキササンなどの有機過氧化物および過酸化水素などを用いることができる。ラジカル重合開始剤として過酸化物を
用いる場合には、過酸化物を還元剤とともに用いてレドックス型開始剤を用いてもよい。

【００１８】

ラジカル重合性モノマーとしては、たとえば、フェノール性水酸基またはカルボキシル基
50

を有するもの、エポキシ基を含有するもの、その他のものに分けることができる。

【0019】

フェノール性水酸基またはカルボキシル基を有するラジカル重合性モノマーとしては、例えば、*o*-ヒドロキシスチレン、*m*-ヒドロキシスチレンおよび*p*-ヒドロキシスチレン、ならびにこれらのアルキル、アルコキシ、ハロゲン、ハロアルキル、ニトロ、シアノ、アミド、エステル、カルボキシ置換体；ビニルヒドロキノン、5-ビニルピロガロール、6-ビニルピロガロール、1-ビニルフロログリシノール等のポリヒドロキシビニルフェノール類、*o*-ビニル安息香酸、*m*-ビニル安息香酸、および*p*-ビニル安息香酸、ならびにこれらのアルキル、アルコキシ、ハロゲン、ニトロ、シアノ、アミド、エステル置換体、メタクリル酸およびアクリル酸、ならびにこれらの α -位のハロアルキル、アルコキシ、ハロゲン、ニトロ、シアノ置換体、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、無水フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸および1, 4-シクロヘキセンジカルボン酸等の二価の不飽和カルボン酸、ならびにこれらのメチル、エチル、プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、*ter*-ブチル、フェニル、*o*-、*m*-、*p*-トリルイルハーフエステルおよびハーフアミドを好ましいものとして挙げることができる。これらのうち、*o*-ヒドロキシスチレン、*m*-ヒドロキシスチレンおよび*p*-ヒドロキシスチレン、ならびにこれらのアルキル、アルコキシ置換体が耐熱変形性、耐溶剤性、下地との密着性、溶液の保存安定性等の面から好ましく用いられる。これらは2種以上用いることもできる。

【0020】

エポキシ基を含有するラジカル重合性モノマーとしては、例えば、*o*-ビニルベンジルグリシジルエーテル、*m*-ビニルベンジルグリシジルエーテル、*p*-ビニルベンジルグリシジルエーテル、 α -メチル-*o*-ビニルベンジルグリシジルエーテル、 α -メチル-*m*-ビニルベンジルグリシジルエーテル、 α -メチル-*p*-ビニルベンジルグリシジルエーテル、2, 3-ジグリシジルオキシメチルスチレン、2, 4-ジグリシジルオキシメチルスチレン、2, 5-ジグリシジルオキシメチルスチレン、2, 6-ジグリシジルオキシメチルスチレン、2, 3, 4-トリグリシジルオキシメチルスチレン、2, 3, 5-トリグリシジルオキシメチルスチレン、2, 3, 6-トリグリシジルオキシメチルスチレン、3, 4, 5-トリグリシジルオキシメチルスチレン、2, 4, 6-トリグリシジルオキシメチルスチレン、グリシジル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。これらのうち、*o*-ビニルベンジルグリシジルエーテル、*m*-ビニルベンジルグリシジルエーテル、*p*-ビニルベンジルグリシジルエーテル、グリシジル（メタ）アクリレートなどが好ましい。これらの化合物は、2種以上組合わせて用いることもできる。

【0021】

また、上記その他のラジカル重合性モノマーとしては、例えばスチレン、およびスチレンの α -位、*o*-位、*m*-位、または*p*-位のアルキル、アルコキシ、ハロゲン、ハロアルキル、ニトロ、シアノ、アミド、エステル置換体、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等のジオレフィン類、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-プロピル（メタ）アクリレート、*i*-プロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、*sec*-ブチル（メタ）アクリレート、*ter*-ブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、ネオペンチル（メタ）アクリレート、イソアミルヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、アダマンチル（メタ）アクリレート、アリル（メタ）アクリレート、プロパギル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、ナフチル（メタ）アクリレート、アントラセニル（メタ）アクリレート、アントラキノニル（メタ）アクリレート、ピペロニル（メタ）アクリレート、サリチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェネシル（メタ）アクリレート、クレシル（メタ）アクリレート、1, 1, 1-トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、パーフルオロエチル（メタ）アクリレート、パーフルオロ-*n*-プロピル（メタ）アクリレート、パーフルオロ-*i*-プロピル（メタ）アクリレート、トリフェニルメチル、クミル（メタ）アクリレート、3-（N, N-ジメチルアミノ）ブ

ロピル（メタ）アクリレート、3-（N，N-ジメチルアミノ）エチル（メタ）アクリレート、フリル（メタ）アクリレート、フルフリル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、エチルジエチレングリコール（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、ポリブチレングリコール（メタ）アクリレート、メチルトリメチレングリコール（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、7-アミノ-3，7-ジメチルオクチル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、「ARONIX M-114」（東亜合成化学（株）製）、「ARONIX M-113」（同）、「TC-110S」（日本化薬（株）製）、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシオクチル（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトール（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシ（メタ）アクリレート、1，4-ブタンジオールモノ（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシシクロヘキシル（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタンジ（メタ）アクリレートおよび、アルキルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、グリシジルアクリレート等のグリシジル基含有化合物と（メタ）アクリル酸との付加反応により得られる化合物等の（メタ）アクリレート類、（メタ）アクリル酸アニリド、（メタ）アクリル酸アミド、（メタ）アクリル酸N，N-ジメチル、（メタ）アクリル酸N，N-ジエチル、（メタ）アクリル酸N，N-ジプロピル、（メタ）アクリル酸N，N-ジイソプロピル、（メタ）アクリル酸アントラニルアミド等の（メタ）アクリルアミド類、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、オクタドデシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、ブタンジオールモノビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル、t-ブチルビニルエーテル、t-アミルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、エチレングリコールモノビニルエーテル、エチレングリコールブチルビニルエーテル、ヘキサンジオールモノビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、トリエチレングリコールモノビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル等のビニルエーテル類、ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、ビニルフェノール、アクリルアミド、酢酸ビニル、スチレン、アクリロニトリル、アクロレイン、メタクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、弗化ビニル、弗化ビニリデン、N-ビニルピロリドン、ビニルピリジン、酢酸ビニル、N-フェニルマレイニミド、N-（4-ヒドロキシフェニル）マレイニミド、N-メタクリロイルフタルイミド、N-アクリロイルフタルイミド等を用いることができる。これらは1種または2種以上併用することができる。

【0022】

これらのうち、スチレン、およびスチレンの α -位、o-位、m-位、p-位のアルキル、アルコキシ、ハロゲン、ハロアルキル置換体、ブタジエン、イソプレン；メチル（メタ）メタクリレート、エチル（メタ）メタクリレート、n-プロピル（メタ）メタクリレート、N-ブチル（メタ）メタクリレート、フルフリル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、エチルジエチレングリコール（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、ポリブチレングリコール（メタ）アクリレート、メチルトリメチレングリコール（メタ）アクリレート、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、オクタドデシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、ブタンジオールモノビニルエーテ

10

20

30

40

50

ル、シクロヘキサジメタノールモノビニルエーテル、*t*-ブチルビニルエーテル、*t*-アミルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、エチレングリコールモノビニルエーテル、エチレングリコールブチルビニルエーテル、ヘキサジオールモノビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、トリエチレングリコールモノビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル等が耐熱性、耐光性、耐ドライエッチング性、溶液の保存安定性等の観点から特に好適に用いられる。これらの化合物は、2種以上組合わせて用いることもできる。

【0023】

アルカリ可溶性にする場合は、フェノール性水酸基を有するラジカル重合性モノマーとそれ以外のラジカル重合性モノマーの共重合体を用いるときの好ましい共重合の割合は、フェノール性水酸基を持つラジカル重合性モノマーおよびそれ以外のラジカル重合性モノマーとの合計100重量部に対して、フェノール性水酸基またはカルボキシル基を有するラジカル重合性モノマー以外のラジカル重合性モノマーが好ましく、30重量部以下、特に好ましくは5～20重量部である。また、カルボキシル基を有するラジカル重合性モノマーとそれ以外のラジカル重合性モノマーの共重合体を用いるときの好ましい共重合の割合は、カルボキシル基を有するラジカル重合性モノマーおよびそれ以外のラジカル重合性モノマーとの合計100重量部に対して、それ以外のラジカル重合性モノマーは、好ましくは90重量部以下、特に好ましくは10～80重量部である。これらのラジカル重合性モノマーの割合がフェノール性水酸基またはカルボキシル基を有するラジカル重合性モノマーに対して前述した割合を越えるとアルカリ現象が困難となる場合がある。また、本発明の好ましいラジカル重合性ポリマーの重量平均分子量は、60000以下、特に好ましくは1000～40000である。40000を越えると、組成物にした場合、粘度が高くなり、塗布作業性に劣るという問題がある。

【0024】

本発明で用いる反応性基含有ポリマーとは、例えば、上記のフェノール性水酸基またはカルボキシル基を有するラジカル重合性モノマーの単独重合体ポリマーおよび／または該ラジカル重合性モノマーとそれ以外の他のラジカル重合性モノマーの共重合体ポリマーに、上記のエポキシ基を含有するラジカル重合性モノマーを添加し、エポキシ基を開環付加させることによって得られたポリマーや、上記のエポキシ基を含有するラジカル重合性モノマーの単独重合体ポリマーおよび／または該ラジカル重合性モノマーとそれ以外の他のラジカル重合性モノマーの共重合体ポリマーに、上記のフェノール性水酸基またはカルボキシル基を有するラジカル重合性モノマーを添加し、エポキシ基を開環付加させることによって得られたポリマーおよび、ウレタン（メタ）アクリレートポリマー、ウレア（メタ）アクリレートポリマーとして等が挙げられる。

【0025】

これらのうち、エポキシ基を開環付加させることによって得られるポリマーは、従来公知の重合方法によりラジカル重合させたポリマー溶液に、上記のフェノール性水酸基またはカルボキシル基を有するラジカル重合性モノマーあるいは、上記のエポキシ基を含有するラジカル重合性モノマーを添加し、40℃～80℃で2時間加熱し、エポキシ基を開環付加させることによって得られる。また、該ポリマーの好ましい重量平均分子量は、60000以下、特に好ましくは1000～40000である。40000を越えると、組成物にした場合、粘度が高くなり、塗布作業性に劣るという問題がある。

【0026】

ウレタン（メタ）アクリレートポリマーとしては、例えば、上記ポリウレタンに用いた、ジオール（1）、ジイソシアネート（2）に、水酸基を1つ有するラジカル重合性モノマー（4）を反応させて得ることができる。

【0027】

水酸基を1つ有するラジカル重合性モノマー（4）としては例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシオクチル（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトール

ル（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシ（メタ）アクリレート、1, 4-ブタンジオールモノ（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシシクロヘキシル（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタンジ（メタ）アクリレート等が挙げられる。またアルキルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、グリシジルアクリレート等のグリシジル基含有化合物と（メタ）アクリル酸との付加反応により得られる化合物も使用できる。これらの化合物は、2種以上組合わせて用いることもできる。

【0028】

本発明に用いるウレタン（メタ）アクリレートポリマーの製造方法の例としては、ジイソシアネートとジオールとを反応させて末端にイソシアネート基を有するポリウレタンを製造し、これに水酸基を1つ有するラジカル重合性モノマーを反応させて製造する方法、ジイソシアネートと水酸基を1つ有するラジカル重合性モノマーを反応させて末端にイソシアネート基を有するポリウレタンを製造し、これにジオールを反応させて製造する方法等を挙げることができる。ジオールに対して二官能以外のポリオール、ジイソシアネートに対して二官能以外のポリイソシアネートまたはジアミンに対して二官能以外のポリアミンを生成物がゲル化しない程度に併用することができ、通常、その併用量は、ジオール、ジアミンまたはジイソシアネート100重量部に対して、各30重量部以下である。本発明のウレタン（メタ）アクリレートポリマーの好ましい重量平均分子量は、40000、特に好ましくは10000～30000である。40000を越えると、組成物にした場合、粘度が高くなり、塗布作業性に劣るという問題がある。

【0029】

本発明で用いるウレア（メタ）アクリレートポリマーは、たとえば、ウレタン（メタ）アクリレートポリマーを得るために用いられるジオールを、ジアミンに変更すること、水酸基を1つ有するラジカル重合性モノマーを、1級または2級のアミンを1つ有するラジカル重合性モノマーに変更する事によって容易に得ることができる。

【0030】

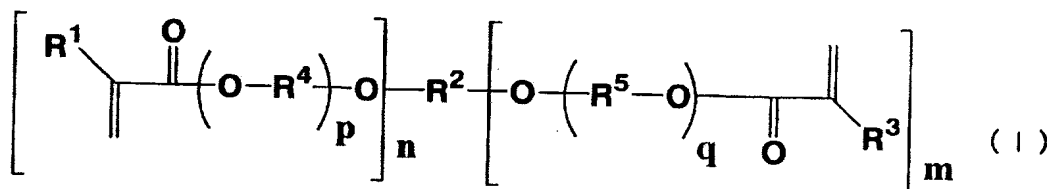
本発明に用いられる（b）成分は、光および／または熱処理（前処理）により、組成物が、有機溶剤および／またはアルカリ水溶液に対して不溶化するのを促進する作用がある。本発明の（b）成分である重合性基および／または架橋性基を有する低分子化合物としては、たとえば、重合性基を有しかつ、その後の光および／または熱処理（後処理）により分解することができる分解性モノマー（5）や、重合性基を有しかつ、大気圧下23℃で液体であることから組成物の他の成分を溶解希釈することができる反応性希釈モノマー（6）、さらに、熱により、架橋反応を引き起こすことができる熱架橋性モノマー（7）等があげられる。

【0031】

ここでいう分解性モノマー（5）としては、例えば、（メタ）アクリル酸イソプロペニル、酸および／または熱により解離する解離性基を有する一般式（1）で表される化合物、ビニルエーテル類を挙げることができるが、それ以外、重合性基および／または架橋性基を有する低分子化合物で、酸および／または熱により解離能を有していればよい。

【0032】

【化1】



【0033】

(式中、 R^1 、 R^3 は、水素原子、メチル基、ハロゲン、メチロール基を表す。 R^4 、 R^5 は炭素数1から20のアルキル基、 $-(CHR^6OCHR^7)_1-$ 、 $-R^8CO-$ 、を示す。 R^6 、 R^7 、 R^8 は炭素数1～20のアルキル基、芳香族を含有する有機基から選ばれ、それぞれ同じでも異なってもよい。 p 、 q は、0または1の整数を示す。 R^2 は、酸や熱により解離する解離性基を示す。また、 n 、 m は0～6までの整数であり、 $n+m>0$ である)。

【0034】

一般式(1)で表される化合物は、例えば、上記のカルボキシル基を有する重合性モノマーのうち、(メタ)アクリロイル基を有するものの酸クロリドとアルコール類とを、トリエチルアミン等を触媒としての反応させる方法、上記のカルボキシル基を有する重合性モノマーのうち、(メタ)アクリロイル基を有するものと、ビニルエーテル類とを、 p -トルエンスルホン酸ピリジニウム等を触媒として付加反応させる方法、上記のカルボキシル基を有する重合性モノマーのうち、(メタ)アクリロイル基を有するものと、アクリレートとを加熱により付加反応させる方法、上記の水酸基を1つ有するラジカル重合性モノマー(4)と、ビニルエーテル類とを、 p -トルエンスルホン酸ピリジニウム等を触媒として付加反応させるの4種の方法等により容易に合成することができる。

【0035】

上記で示されるように、 R^2 で表される解離性基は、アルコール類の構造成分であり、ビニルエーテル類の構造成分であり、アクリレート類の構造成分である。

【0036】

ここでいうアルコール類としては、例えば、DM-BI25X-F、46DMOC、46DMOIPP、46DMOEP、TM-BIP-A(以上商品名、旭有機材工業(株)製)、DML-MBPC、DML-MBOC、DML-OCHP、DML-PC、DML-PCHP、DML-PTBP、DML-34X、DML-EP、DML-POP、DML-OC、ジメチロール-Bis-C、ジメチロール-BisOC-P、DML-BisOC-Z、DML-BisOCHP-Z、DML-PFP、DML-PSBP、DML-MB25、DML-MTrisPC、DML-Bis25X-34XL、DML-Bis25X-PCHP、TrIML-P、TrIML-35XL、TrIML-TrisCR-HAP、TML-BP、TML-HQ、TML-pp-BPF、TML-BPA、TMO-M-BP、HML-TPPHBA、HML-TPHAP(以上商品名、本州化学工業(株)製)、 t -ブタノール、ジアセトンアルコール、トリアセトンアルコール、2,5-ジメチル-2,5-ヘキサンジオール、2,4-ジメチル-2,4-ペンタンジオール、3-メチル-1,3-ブタンジオール、 α 、 α' -ジヒドロキシ-1,3-ジイソプロピルベンゼン、 α 、 α' -ジヒドロキシ-1,4-ジイソプロピルベンゼン、 α 、 α' 、 α'' -トリヒドロキシ-1,3,5-トリイソプロピルベンゼン、が挙げられる。

【0037】

これらの中、好ましくは、トリアセトンアルコール、2,5-ジメチル-2,5-ヘキサンジオール、 α 、 α' -ジヒドロキシ-1,3-ジイソプロピルベンゼン、 α 、 α' -ジヒドロキシ-1,4-ジイソプロピルベンゼン、 α 、 α' 、 α'' -トリヒドロキシ-1,3,5-トリイソプロピルベンゼン等である。

【0038】

ここでいうビニルエーテル類としては、エチルビニルエーテル、 n -プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、 n -ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、オクタドデシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、ブタンジオールモノビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル、 t -ブチルビニルエーテル、 t -アミルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、エチレングリコールモノビニルエーテル、エチレングリコールブチルビニルエーテル、ヘキサンジオールモノビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、トリエチレングリコールモノビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、

ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、エチレングリコールジビニルエーテル、ヘキサンジオールジビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル等が挙げられる。これらの中、特に好ましくは、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル等である。

【0039】

ここでいうアクリレート類としては、上記その他のラジカル重合性モノマーで例示した（メタ）アクリレート類、（メタ）アクリレート類のうち、アクリレート類、アクリルアミド類に相当するもの、エチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリオキシエチルアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、ジシクロペンタジエンジアクリレート、トリシクロデカニルジアクリレート、トリメチロールプロパントリオキシプロピルアクリレート、トリス-2-ヒドロキシエチルイソシアヌレートトリアクリレート、トリス-2-ヒドロキシエチルイソシアヌレートジアクリレート、「ビスコート3700」（大阪有機社製）が挙げられる。

10

【0040】

また、分解性モノマー（5）であるビニルエーテル類は、上記の酸および／または熱により解離する解離性基を有する一般式（I）で表される化合物の構成成分であるビニルエーテル類と同一のものをを用いることができる。

20

【0041】

また、上記分解性モノマー（5）は、本発明の（a）成分のラジカル重合性ポリマーや、反応性基含有ポリマーの中、上記のフェノール性水酸基またはカルボキシル基を有するラジカル重合性モノマーの単独重合体ポリマーおよび／または該ラジカル重合性モノマーとそれ以外のラジカル重合性モノマーの共重合体ポリマーに、上記のエポキシ基を含有するラジカル重合性モノマーを添加し、エポキシ基を開環付加させることによって得られたポリマーや、上記のエポキシ基を含有するラジカル重合性モノマーの単独重合体ポリマーおよび／または該ラジカル重合性モノマーとそれ以外のラジカル重合性モノマーの共重合体ポリマーに、上記のフェノール性水酸基またはカルボキシル基を有するラジカル重合性モノマーを添加し、エポキシ基を開環付加させることによって得られたポリマーに、ゲル化しない程度に好ましく導入することができる。

30

【0042】

その導入量は、ポリマーを構成する全モノマー100重量部に対して、80重量部以下である。分解性モノマー（5）を導入した（a）成分は、その後の光および／または熱処理（後処理）により、分解等の化学構造変化を起こす。上記分解性モノマー（5）を導入した（a）成分の好ましい重量平均分子量は、60000以下、特に好ましくは10000～40000である。60000を越えると、組成物にした場合、粘度が高くなり、塗布作業性に劣るという問題がある。

40

【0043】

反応性希釈モノマー（6）としては、例えば、重合性基を1つ有する単官能性化合物として、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、エチルジエチレングリコール（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、メチルトリメチレングリコール（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、7-ア

50

ミノール 3, 7-ジメチルオクチル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、ビニルフェノール、アクリルアミド、酢酸ビニル、上記の分解性モノマー (5) の構成成分として示されたビニルエーテル類のモノビニルエーテルに相当するもの、スチレン、「ARONIX M-114」(東亜合成化学 (株) 製)、「ARONIX M-113」(同)、「TC-110S」(日本化薬 (株) 製)、重合性基を多数有する多官能性化合物としては、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、テトラエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリオキシエチル (メタ) アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ (メタ) アクリレート、ジシクロペンタジエンジ (メタ) アクリレート、トリシクロデカニルジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリオキシプロピル (メタ) アクリレート、トリス-2-ヒドロキシエチルイソシアヌレートトリ (メタ) アクリレート、トリス-2-ヒドロキシエチルイソシアヌレートジ (メタ) アクリレート、「ビスコート 3700」(大阪有機社製)、上記の分解性モノマー (5) の構成成分として示されたビニルエーテル類のモノビニルエーテル以外のもの等が挙げられる。これらの化合物は、2 種以上組合わせて用いることもできる。

【0044】

熱架橋性モノマー (7) としては、たとえば、これら架橋性基を 1 つ有するものとして M L-26X、M L-24X、M L-236TMP、4-メチロール 3M6C、M L-MC、M L-TBC (商品名、本州化学工業 (株) 製)、P-a 型ベンゾオキサジン (商品名、四国化成工業 (株) 製)、3-エチル 3-ヒドロキシメチルオキセタン、オキセタンカルボン酸、ヘキシルオキセタン、オキセタンメタクリレート、ベンジルオキセタン、アリルオキセタン、オキセタンモノブチルエーテル、グリシドール、ブチルグリシジルエーテル等、2 つ有するものとして DM-BI25X-F、46DMOC、46DMOIPP、46DMOEP (商品名、旭有機材工業 (株) 製)、DML-MBPC、DML-MBOC、DML-OCHP、DML-PC、DML-PCHP、DML-PTBP、DML-34X、DML-EP、DML-POP、DML-OC、ジメチロール-Bis-C、ジメチロール-BisOC-P、DML-BisOC-Z、DML-BisOCHP-Z、DML-PFP、DML-PSBP、DML-MB25、DML-MTrisPC、DML-Bis25X-34XL、DML-Bis25X-PCHP (商品名、本州化学工業 (株) 製)、ニカラック MX-290 (商品名、(株) 三和ケミカル製)、B-a 型ベンゾオキサジン、B-m 型ベンゾオキサジン (商品名、四国化成工業 (株) 製)、2, 6-ジメトキシメチル-4-t-ブチルフェノール、2, 6-ジメトキシメチル-p-クレゾール、2, 6-ジアセトキシメチル-p-クレゾール、カーボネートビスオキセタン、キシリレンビスオキセタン、アジペートビスオキセタン、テレフタレートビスオキセタン、シクロヘキサジカルボン酸ビスオキセタン、MDI ビスオキセタン等、3 つ有するものとして Tr i M L-P、Tr i M L-35XL、Tr i M L-Tr i sCR-HAP (商品名、本州化学工業 (株) 製) 等、4 つ有するものとして TM-BIP-A (商品名、旭有機材工業 (株) 製)、TML-BP、TML-HQ、TML-pp-BPF、TML-BPA、TMOM-BP (商品名、本州化学工業 (株) 製)、ニカラック MX-280、ニカラック MX-270 (商品名、(株) 三和ケミカル製) 等、6 つ有するものとして HML-TPPHBA、HML-TPHAP (商品名、本州化学工業 (株) 製) が挙げられる。

【0045】

これらのうち、本発明では熱架橋性基を少なくとも 2 つ含有するものが好ましく、特に好ましくは、2 つ有するものとして 46DMOC、46DMOEP (商品名、旭有機材工業 (株) 製)、DML-MBPC、DML-MBOC、DML-OCHP、DML-PC、DML-PCHP、DML-PTBP、DML-34X、DML-EP、DML-POP

10

20

30

40

50

、ジメチロールーBisOC-P、DML-PFP、DML-PSBP、DML-MTr
isPC（商品名、本州化学工業（株）製）、ニカラックMX-290（商品名、（株）
三和ケミカル製）、B-a型ベンゾオキサジン、B-m型ベンゾオキサジン（商品名、四
国化成工業（株）製）、2,6-ジメトキシメチル-4-tert-ブチルフェノール、2,6-
ジメトキシメチル-p-クレゾール、2,6-ジアセトキシメチル-p-クレゾール、
カーボネートビスオキシセタン、キシリレンビスオキシセタン、アジペートビスオキシセタン、
テレフタレートビスオキシセタン、シクロヘキサンジカルボン酸ビスオキシセタン、MDIビ
スオキシセタン等、3つ有するものとしてTrimL-P、TrimL-35XL（商品名
、本州化学工業（株）製）等、4つ有するものとしてTM-BIP-A（商品名、旭有機
材工業（株）製）、TML-BP、TML-HQ、TML-pp-BPF、TML-BP
A、TMOM-BP（商品名、本州化学工業（株）製）、ニカラックMX-280、ニカ
ラックMX-270（商品名、（株）三和ケミカル製）等、6つ有するものとしてHML
-TPPHBA、HML-TPHAP（商品名、本州化学工業（株）製）等が挙げられる
。これらの化合物は、2種以上組合わせて用いることもできる。

10

【0046】

（b）成分のうち、分解性モノマー（5）を導入して得られた（a）成分は、それ自体が
、その後の光および／または熱処理（後処理）により、分解等の化学構造変化を起こすた
め、（b）成分との併用に関しては、組成物中では、限定されず用いることができる。こ
れらを組み合わせる場合、（a）成分100重量部に対して、（b）成分は、好ましくは
4000重量部以下、特に好ましくは3000重量部以下である。4000重量部を越え
ると、組成物にした場合、粘度が低くなり、基板に塗布した場合にはじきなどの塗布作業
性に劣るとい問題がある場合がある。

20

【0047】

（b）成分のうち、分解性モノマー（5）を導入していない（a）成分は、それ自体が、
その後の光および／または熱処理（後処理）により、分解等の化学構造変化を起こさない
ため、組成物中では、（b）成分の分解性モノマー（5）と併用して用いることができる
。

【0048】

これらを組み合わせる場合、（a）成分100重量部に対して、（b）成分は、好ましく
は10～4000重量部、特に好ましくは10～3000重量部である。4000重量部
を越えると、組成物にした場合、粘度が低くなり、基板に塗布した場合にはじきなどの塗
布作業性に劣るとい問題がある場合がある。また、10重量部を下回ると、後処理後の
エッチングレートが、前処理後のエッチングレートに対し、1.2倍を下回ることがあり
、好ましくない。

30

【0049】

さらに（b）成分が分解性モノマー（5）である場合、それ自体が、その後の光および／
または熱処理（後処理）により、分解等の化学構造変化を起こすため、組成物中では、（
a）成分と併用せず単独で、または、それ以外の（b）成分と併用して用いることもでき
る。

【0050】

これらを組み合わせる場合、分解性モノマー（5）100重量部に対して、それ以外の（
b）成分は、好ましくは4000重量部以下、特に好ましくは3000重量部以下である
。4000重量部を越えると、組成物にした場合、粘度が低くなり、基板に塗布した場合
にはじきなどの塗布作業性に劣るとい問題がある場合がある。

40

【0051】

本発明に用いられる（c）成分の酸発生剤は、発生する酸によって、（a）成分および／
または、（b）成分の分解を促進する作用を有するものである。

【0052】

（c）成分の酸発生剤としては、例えば、ビス（p-トルエンスルホニル）ジアゾメタン
、ビス（1,1-ジメチルエチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（シクロヘキシルスル

50

ホニル) ジアゾメタン、p-ビス(2, 4-ジメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン
 などのビススルホニルジアゾメタン類、p-トルエンスルホン酸-2-ニトロベンジル、
 p-トルエンスルホン酸-2, 6-ジニトロベンジル、p-トリフルオロメチルベンゼン
 スルホン酸-2, 4-ジニトロベンジルなどのニトロベンジル誘導体、ピロガロールのメ
 タンスルホン酸エステル、ピロガロールのベンゼンスルホン酸エステル、ピロガロールの
 p-トルエンスルホン酸エステルなどのピロガロールと脂肪族又は芳香族スルホン酸エス
 テル、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロフォスフェート、(4-メトキシフェニル)
 フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(p-tert-ブチル
 フェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムヘ
 キサフルオロフォスフェート、(p-tert-ブチルフェニル)ジフェニルスルホニウ
 ムトリフルオロメタンスルホネートなどのオニウム塩、ヘンゾイントシレート、 α -メチ
 ルベンゾイントシレートなどのベンゾイントシレート類、2-(4-メトキシフェニル)
 -4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-[2-(2-フリ
 ル)エテニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-[
 2-(5-メチル-2-フリル)エテニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1,
 3, 5-トリアジン、2-[2-(3, 5-ジメトキシフェニル)エテニル]-4, 6-
 ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-[2-(3, 4-ジメトキシ
 フェニル)エテニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、
 2-(3, 4-メチレンジオキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1,
 3, 5-トリアジン、トリス(1, 3-ジブプロモプロピル)-1, 3, 5-トリアジン、
 トリス(2, 3-ジブプロモプロピル)-1, 3, 5-トリアジン、トリス(2, 3-ジブ
 プロモプロピル)ソシアヌレートなどのハロゲン含有トリアジン化合物、 α -(トルエン
 スルホニルオキシイミノ)-フェニルアセトニトリル、 α -(p-クロロベンゼンスルホ
 ニルオキシイミノ)-フェニルアセトニトリル、 α -(4-ニトロベンゼンスルホニルオキ
 シイミノ)-フェニルアセトニトリル、 α -(4-ニトロ-2-トリフルオロメチルベン
 ゼンスルホニルオキシイミノ)-フェニルアセトニトリル、 α -(ベンゼンスルホニルオ
 キシイミノ)-4-クロロフェニルアセトニトリル、 α -(ベンゼンスルホニルオキシイ
 ミノ)-2, 4-ジクロロフェニルアセトニトリル、 α -(ベンゼンスルホニルオキシイ
 ミノ)-2, 6-ジクロロフェニルアセトニトリル、 α -(ベンゼンスルホニルオキシイ
 ミノ)-4-メトキシフェニルアセトニトリル、 α -(2-クロロベンゼンスルホニルオ
 キシイミノ)-4-メトキシフェニルアセトニトリル、 α -(ベンゼンスルホニルオキシ
 イミノ)-2-チエニルアセトニトリル、 α -(4-ドデシルベンゼンスルホニルオキシ
 イミノ)-フェニルアセトニトリル、 α -(4-トルエンスルホニルオキシイミノ)-4
 -メトキシフェニルアセトニトリル、 α -(4-ドデシルベンゼンスルホニルオキシイ
 ミノ)-4-メトキシフェニルアセトニトリル、 α -(トリルスルホニルオキシイミノ)-3
 -チエニルアセトニトリル、 α -(メチルスルホニルオキシイミノ)-フェニルアセト
 ニトリル、 α -(メチルスルホニルオキシイミノ)-4-メトキシフェニルアセトニトリ
 ル、 α -(トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ)-フェニルアセトニトリル、 α
 -(トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ)-4-メトキシフェニルアセトニトリ
 ル、 α -(エチルスルホニルオキシイミノ)-4-メトキシフェニルアセトニトリル、 α
 -(プロピルスルホニルオキシイミノ)-4-メチルフェニルアセトニトリル、 α -(
 メチルスルホニルオキシイミノ)-4-ブプロモフェニルアセトニトリル、 α -(メチルス
 ルホニルオキシイミノ)-1-シクロペンテニルアセトニトリル、 α -(メチルスルホ
 ニルオキシイミノ)-1-シクロヘキセニルアセトニトリル、 α -(メチルスルホニルオ
 キシイミノ)-1-シクロヘプテニルアセトニトリル、 α -(メチルスルホニルオキシイ
 ミノ)-1-シクロオクテニルアセトニトリル、 α -(トリフルオロメチルスルホニルオ
 キシイミノ)-1-シクロペンテニルアセトニトリル、 α -(トリフルオロメチルスルホ
 ニルオキシイミノ)-1-シクロヘキセニルアセトニトリル、 α -(エチルスルホニルオ
 キシイミノ)-エチルアセトニトリル、 α -(プロピルスルホニルオキシイミノ)-プロピ
 ルアセトニトリル、 α -(シクロヘキシルスルホニルオキシイミノ)-シクロペンチルア

10

20

30

40

50

セトニトリル、 α -(シクロヘキシルスルホニルオキシイミノ)-シクロヘキシルアセトニトリル、 α -(シクロヘキシルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロペンテニルアセトニトリル、 α -(1-ナフチルスルホニルオキシイミノ)-4-メトキシベンジルシアニド、 α -(2-ナフチルスルホニルオキシイミノ)-4-メトキシベンジルシアニド、 α -(1-ナフチルスルホニルオキシイミノ)ベンジルシアニド、 α -(2-ナフチルスルホニルオキシイミノ)ベンジルシアニド、 α -(10-カンファスルホニルオキシイミノ)-4-メトキシベンジルシアニド、 α -(10-カンファスルホニルオキシイミノ)ベンジルシアニド、 α -(3-カンファスルホニルオキシイミノ)-4-メトキシベンジルシアニド、 α -(3-ブromo-10-カンファスルホニルオキシイミノ)-4-メトキシベンジルシアニドなどのオキシムスルホネート系化合物や、N-メチルスルホニルオキシスクシンイミド、N-イソプロピルスルホニルオキシスクシンイミド、N-クロロエチルスルホニルオキシスクシンイミド、N-(p-メトキシフェニル)スルホニルオキシスクシンイミド、N-(p-ビニルフェニル)スルホニルオキシスクシンイミド、N-ナフチルスルホニルオキシスクシンイミド、N-フェニルスルホニルオキシスクシンイミド、N-(2, 4, 6-トリメチルフェニル)スルホニルオキシスクシンイミド、N-メチルスルホニルオキシマレイミド、N-イソプロピルスルホニルオキシマレイミド、N-クロロエチルスルホニルオキシマレイミド、N-(p-メトキシフェニル)スルホニルオキシマレイミド、N-(p-ビニルフェニル)スルホニルオキシマレイミド、N-ナフチルスルホニルオキシマレイミド、N-フェニルスルホニルオキシマレイミド、N-(2, 4, 6-トリメチルフェニル)スルホニルオキシマレイミド、N-メチルスルホニルオキシフタルイミド、N-イソプロピルスルホニルオキシフタルイミド、N-クロロエチルスルホニルオキシフタルイミド、N-(p-メトキシフェニル)スルホニルオキシフタルイミド、N-(p-ビニルフェニル)スルホニルオキシフタルイミド、N-ナフチルスルホニルオキシフタルイミド、N-フェニルスルホニルオキシフタルイミド、N-(2, 4, 6-トリメチルフェニル)スルホニルオキシフタルイミドなどのイミド系化合物や、ビスオキシムスルホネート系化合物を挙げることができる。

10

20

【0053】

これらの中、好ましくは、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロフオスフェート、(4-メトキシフェニル)フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネートである。これらは2種以上用いることもできる。

30

【0054】

本発明の(c)成分の添加量は、(a)成分および/または(b)成分の合計100重量部に対して、0.1~40重量部が好ましく、特に好ましくは、0.1~30重量部である。

【0055】

本発明に用いられる(d)成分のラジカル発生剤は、発生するラジカルによって、(a)成分および/または、(b)成分の前記前処理における有機溶剤および/または、アルカリ水溶液の不溶化を促進する作用を有するものである。

【0056】

(d)成分のラジカル発生剤としては、例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)などのアゾ化合物、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシピバレート、1, 1'-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサンなどの有機過酸化化合物および過酸化水素、アセトフェノン、アセトフェノンベンジルケタール、アントラキノン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、カルバゾール、キサントン、4-クロロベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、1, 1-ジメトキシデオキシベンゾイン、3, 3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、チオキサントン、1-(4-ドデシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-

40

50

メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、トリフェニルアミン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、フルオレノン、フルオレン、ベンジルメチルケタール、ベンズアルデヒド、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、3-メチルアセトフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ(4-tert-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン(BTTB)、2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、等が挙げられる。

【0057】

これらのうち、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1, 2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン等が好ましい。これらは2種以上用いることもできる。

【0058】

本発明のラジカル発生剤は、(a)成分および/または(b)成分の合計量100重量部に対して、0.001~30重量部であり、好ましくは0.005~20重量部添加される。

【0059】

また本発明では、組成物の塗布性の向上たとえばストリーション(塗布すじあと)を防止させるために界面活性剤を配合することもできる。界面活性剤としては、たとえば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテルなどのポリオキシエチレンアリールエーテル類、ポリオキシエチレンジラウレート、ポリオキシエチレンジステアレートなどのポリオキシエチレンジアルキルエステル類などのノニオン系界面活性剤、エフトップEF301、同303、同352(新秋田化成(株)製)、メガファックF171、同F172、同F173(大日本インキ化学工業(株)製)、フロラードFC-430、同FC-431(住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、同SC-101、同SC-102、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC-106(旭硝子(株)製)などの名称で市販されているフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341(信越化学工業(株)製)、(メタ)アクリル酸系共重合体ポリフロノ. 57、75、77、95(共栄社油脂化学工業(株)製)などが挙げられる。これらは2種以上用いることもできる。このような界面活性剤は、組成物全量を100重量部とするとき、2重量部以下好ましくは1重量部以下の量で含有していてもよい。また本発明に係る組成物は、基板との密着性を向上させるために接着助剤を含んでいてもよい。このような接着助剤としては、シランカップリング剤などが挙げられる。さらに本発明に係る組成物は、必要に応じて帯電防止剤、保存安定剤、消泡剤などを含んでいてもよい。本発明に係る組成物は、上記のような各成分を均一に混合することによって容易に調製することができる。

【0060】

このような組成物は、23℃大気圧下で液体である有機低分子化合物に溶解させて溶液状態で用いられる。

【0061】

ここでいう23℃大気圧下で液体である有機低分子化合物とは、上記の反応希釈モノマー(6)や、(a)成分を製造する際に用いられた重合溶媒などの有機溶剤に加えて、その

10

20

30

40

50

他の有機溶剤も使用できる。

【0062】

ここでいうその他の有機溶剤としては、例えば、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアニリド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カプロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、γ-ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、フェニルセロソルブアセテート、ジアセトンアルコール、2-ヘプタノン、シクロヘキサノなどが挙げられる。

10

【0063】

これら23℃大気圧下で液体である有機低分子化合物のうち、溶解性、各成分との反応性および塗膜の形成のしやすさから、プロピレングリコールモノエチルエーテルなどのプロピレングリコールエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類、2-ヒドロキシプロピオン酸エチルなどのエステル類、2-ヘプタノン、シクロヘキサノンなどのケトン類、ジアセトンアルコール、反応希釈モノマー(6)が好ましく用いられる。本発明では、組成物は、固形分濃度が好ましくは5~100重量%となるように上記23℃大気圧下で液体である有機低分子化合物を溶媒として溶解させた溶液として、被塗布物に塗布される。また、上記のように調製された組成物溶液は、孔径0.2μm程度のミリポアフィルタなどを用いて濾過した後、使用に供することもできる。このように調製された本発明の組成物溶液は、長期間の貯蔵安定性にも優れる。

20

【0064】

次に、本発明の組成物の使用方法について説明する。本発明の組成物を、まず、基板表面に塗布し、有機溶剤および/または、アルカリ水溶液に不溶の塗膜を形成する。

【0065】

その方法としては、有機溶剤を溶解溶媒として使用した組成物の場合は、(A)基板表面に塗布後、加熱により溶媒を除去と同時に不溶化させる方法、(B)基板表面に塗布後、加熱により溶媒を除去し、その後、光を照射または、前記よりも高温でさらに加熱し不溶化させる方法が挙げられる。

30

【0066】

反応希釈モノマー(6)を溶解溶媒として使用した組成物の場合は、(C)基板表面に塗布後、加熱または、光照射により不溶化させる方法、が挙げられる。

【0067】

基板表面への基板表面への塗布方法は特に限定されず、例えば、スピナを用いた回転塗布、スプレー塗布、ロールコーティングなどの方法が用いられる。また、塗膜の膜厚は、塗布手法、組成物の固形分濃度、粘度などによって異なるが通常、乾燥後の膜厚が、0.1から100μmになるように塗布される。

【0068】

次に、該不溶化した塗膜を、前記よりもさらに高い温度で加熱または光照射後、エッチングガスで、ドライエッチング処理して除去する。

40

【0069】

本発明でいう光照射で用いられる光としては、紫外線、可視光線、電子線、X線などの化学線があげられるが、本発明では水銀灯のi線(365nm)、h線(405nm)、g線(436nm)を用いるのが好ましい。

【0070】

また、ここで用いられるエッチングガスとしては、例えば、酸素、フッ素、CF₄、CHF₃、アルゴン、C₄F₈等が挙げられる。これらエッチングガスを1種以上を混合して、ドライエッチング処理し、組成物を基板から除去する。本発明では、前記後処理後のエッチングレートが、前記前処理後のエッチングレートと比較して、好ましくは1.2倍以

50

上であり、特に好ましくは1.4倍以上であり、さらに好ましくは2倍以上である。1.2倍を下回ると、配線溝形成後にドライエッチングで孔内の該組成物を、完全に除去することが難しく、残留組成物により、接続抵抗の増加などの問題が半導体素子に発生し好ましくない。ドライエッチング処理は、たとえば、ドライエッチング装置にて圧力を750 mTorr、エッチングガスとして、 CHF_3 、 CF_4 、アルゴン混合ガスを使用し、その流量を、各々10、90、950 sccm、RF投入電力を900W、基板温度を40℃、エッチング時間120秒の条件や、圧力を60 mTorr、エッチングガスとして、アルゴン、 CF_4 、酸素混合ガスを使用し、その流量を、各々48、84、0.67、0.49 sccm、RF投入電力を50W、基板温度を25℃、エッチング時間60秒の条件等で行う。また、ここで言う加熱条件は、各成分の種類、配合割合、などによっても異なるが、通常60℃～250℃で10秒～10分程度である。

【0071】

組成物除去に関して、ドライエッチング処理以外に、半発明の組成物であれば、ドライエッチング処理に替えて、剥離液により溶解除去しても良い。

【0072】

ここでいう剥離液としては、有機溶剤および／または、アルカリ水溶液が用いられる。

【0073】

本発明で用いられる剥離液としてはたとえば、N-メチル-2-ピロリドン、N-アセチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルトリアミドなどを単独あるいはメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、メチルカルビトール、エチルカルビトール、トルエン、キシレン、乳酸エチル、ビルビン酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、メチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-エトキシプロピオネート、2-ヘプタノン、酢酸エチルなどの有機溶剤や、テトラメチルアンモニウム水溶液、ジエタノールアミン、ジエチルアミノエタノール、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、トリエチルアミン、ジエチルアミン、メチルアミン、ジメチルアミン、酢酸ジメチルアミノエチル、ジメチルアミノエタノール、ジメチルアミノエチルメタクリレート、シクロヘキシルアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどのアルカリ性を示す化合物の水溶液が挙げられ、特に、テトラメチルアンモニウム水溶液、ジエタノールアミン、ジエチルアミノエタノール、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、トリエチルアミン等のアルカリ性を示す化合物の水溶液が好ましい。また場合によっては、これらのアルカリ水溶液にN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、γ-ブチロラクロン、ジメチルアクリルアミドなどの極性溶媒、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル類、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、イソブチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類などを単独あるいは数種を組み合わせたものを添加してもよい。現像後は水にてリンス処理をする。ここでもエタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル類などを水に加えてリンス処理をしても良い。

【0074】

上記剥離液による剥離時間は通常、5秒～3時間であり、剥離は、液盛り法、ディッピング法などのいずれでも良い。剥離後、流水洗浄を30～180秒間行い、圧縮空気や圧縮窒素で風乾させる。

【0075】

また、本発明の組成物を用いて、多層配線構造を有する半導体装置を製造するための多層配線構造形成は、例えば、以下のようにして行われる。

【0076】

下層配線上に形成された層間絶縁膜上に、孔パターンにパターニングされたフォトレジス

ト膜を形成し、これをマスクとして、ドライエッチング法により層間絶縁膜をエッチングし、下層配線に到達する深い孔をまず形成する。次に、本発明の組成物を塗布、光および／または熱処理により不溶化し、この孔の埋め込みを行う。穴埋めされた層間絶縁膜上に、反射防止材料を形成し、さらにその上に、溝パターンにパターンニングされたフォトリソ膜を形成、その後、光および／または熱処理し、このフォトリソ膜をマスクとして、反射防止膜、層間絶縁膜および、孔内の該組成物を同じにエッチングする。孔内の該組成物の除去と同じに溝を形成し、溝と孔に銅を埋め込み配線を形成する。さらに、配線上に、層間絶縁膜を形成し、上記のように、孔、溝形成、銅埋め込み、層間絶縁膜を形成等の工程を繰り返すことによって多層配線構造が形成される。

【0077】

また、上記のフォトリソ膜をマスクとして、反射防止膜、層間絶縁膜および、孔内の該組成物を同じにエッチングしても、孔内の組成物が除去できず残存した場合、その直後に、有機溶剤または、アルカリ水溶液で除去する工程を入れることもできる。

【0078】

【実施例】

以下実施例および技術をあげて本発明を説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。なお、実施例中の組成物の評価は以下の方法により行った。

【0079】

1. 前処理後の組成物膜の作製

以下に示す前処理法1、前処理法2、前処理法3のいずれかの方法により、前処理操作後の組成物膜を作製した。

【0080】

前処理法1

6インチシリコンウエハー上に、組成物（以下ワニスと呼ぶ）をプリベーク後の膜厚が2 μm となるように塗布し、ついでホットプレート（東京エレクトロン（株）製Mark-7）を用いて、所定の温度で所定の時間プリベークすることにより、組成物膜を得た。

【0081】

前処理法2

6インチシリコンウエハー上に、組成物（以下ワニスと呼ぶ）をプリベーク後の膜厚が2 μm となるように塗布し、ついでホットプレート（東京エレクトロン（株）製Mark-7）を用いて、130℃で2分プリベークしさらに、露光機（キャノン（株）製コンタクトライナーPLA501F）で、紫外線強度10 mW/cm^2 （365nm換算）で、所定の時間、紫外線全波長露光をすることにより、組成物膜を得た。

【0082】

前処理法3

6インチシリコンウエハー上に、組成物（以下ワニスと呼ぶ）を紫外線照射後の膜厚が2 μm となるように塗布し、ついで、露光機（キャノン（株）製コンタクトライナーPLA501F）で、紫外線強度10 mW/cm^2 （365nm換算）で、所定の時間、紫外線全波長露光をすることにより、組成物膜を得た。

【0083】

2. 後処理後の組成物膜の作製

以下に示す後処理法1、後処理法2のいずれかの方法により、後処理操作後の組成物膜を作製した。

【0084】

後処理法1

前記前処理操作により形成された組成物膜を、さらに、ホットプレート（東京エレクトロン（株）製Mark-7）を用いて、所定の温度で所定の時間ベーク処理した。

【0085】

後処理法2

前記前処理操作により形成された組成物膜を、さらに、露光機（キャノン（株）製コンタ

10

20

30

40

50

クトアライナー P L A 5 0 1 F) で、紫外線強度 $10 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (365 nm 換算) で、所定の時間、紫外線全波長露光処理した。

【0086】

3. 作製された膜の評価

膜厚の測定方法

大日本スクリーン製造(株)製ラムダエース S T M - 6 0 2 を使用し、屈折率 1.510 で測定を行った。

【0087】

前処理後の組成物膜の不溶性の評価

上記1の前処理後の組成物膜について、アルカリ水溶液に対する不溶性を評価する場合は、東京エレクトロン(株)製 M a r k - 7 の現像装置を用い、50回転で水酸化テトラメチルアンモニウムの 2.38% 水溶液を 10 秒間噴霧した。その後、0回転で 120 秒間静置し、400回転で水にてリンス処理、3000回転で 10 秒振り切り乾燥した後、組成物の膜厚を測定し、アルカリ水溶液処理する前の膜の膜厚と比較し、膜減りが無いか評価した。

【0088】

有機溶剤に対する不溶性を評価する場合は、東京エレクトロン(株)製 M a r k - 7 の現像装置を用い、50回転でプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート/乳酸エチル = 7/3 (重量比) の溶剤を 60 秒間噴霧した。その後、400回転でプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートにてリンス処理、3000回転で 10 秒振り切り乾燥した後、組成物の膜厚を測定し、有機溶剤処理する前の膜の膜厚と比較し、膜減りが無いか評価した。

【0089】

エッチングレートの比較

上記1の前処理後の組成物膜と、上記2の後処理後の膜を(株)サムコインターナショナル研究所社製の異方性ドライエッチング装置(R I E - 1 0 N)にて、圧力を 60 m T o r r、エッチングガスとして、アルゴン、C F₄、酸素の混合ガスを使用し、その流量を、各々以下のように設定、R F 投入電力を 200 W、基板温度を 25℃、エッチング時間 60 秒の条件でドライエッチングを行い、エッチングレート比を比較した。

【0090】

設定1: アルゴン / C F₄ / 酸素 = 47.73 s c c m / 1.31 s c c m / 0.95 s c c m

設定2: アルゴン / C F₄ / 酸素 = 0 s c c m / 48 s c c m / 2 s c c m

設定3: アルゴン / C F₄ / 酸素 = 0 s c c m / 50 s c c m / 0 s c c m

エッチングレート比

エッチングレート比を以下の方法で算出した。

エッチングレート比 = 後処理後の組成物膜のエッチングレート ÷ 前処理後の組成物膜のエッチングレート。

【0091】

剥離性(溶解性)の評価

上記2の後処理後の組成物膜について、アルカリ剥離の場合は、東京エレクトロン(株)製 M a r k - 7 の現像装置を用い、50回転で水酸化テトラメチルアンモニウムの 2.38% 水溶液を 10 秒間噴霧した。その後、0回転で 120 秒間静置し、400回転で水にてリンス処理、3000回転で 10 秒振り切り乾燥し、組成物残差の有無を光学顕微鏡にて観察し、剥離性を判断した。

【0092】

有機溶剤剥離の場合は、東京エレクトロン(株)製 M a r k - 7 の現像装置を用い、50回転 γ-ブチロラクトン/乳酸エチル = 7/3 (重量比) の溶剤を 60 秒間噴霧した。その後、400回転でプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートにてリンス処理、3000回転で 10 秒振り切り乾燥し、組成物残差の有無を光学顕微鏡にて観察し、剥

離性を判断した。

【0093】

合成例1 分解性モノマー(a)の合成

乾燥空気気流下、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサンジオール(東京化成工業(株)社製) 14.6 g (0.1モル)とメタクリル酸クロリド 22.0 g (0.21モル)をジクロロメタン 100 g に溶解させ、-15℃に冷却した。ここにトリエチルアミン 21.3 g (0.21モル)を反応液の温度が0℃を越えないように滴下した。滴下終了後、0℃で1時間反応させた。その後室温で2時間攪拌した。トリエチルアミン塩を濾過し、有機層を飽和炭酸水素ナトリウム溶液で3回洗浄した。その後、有機層のジクロロメタンを減圧留去し、分解性モノマー(a) 25.4 gを得た。

10

【0094】

合成例2 分解性モノマー(b)の合成

乾燥空気気流下、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル(BASF社製) 19.6 g (0.1モル)とメタクリル酸 18.1 g (0.21モル)、をジクロロメタン 100 g に溶解させ、p-トルエンスルホン酸のピリジン塩 0.01 g を触媒として添加し、0℃で1時間反応させた。その後室温で2時間攪拌した。p-トルエンスルホン酸のピリジン塩触媒を濾過し、有機層を飽和炭酸水素ナトリウム溶液で3回洗浄した。その後、有機層のジクロロメタンを減圧留去し、分解性モノマー(b) 33.2 gを得た。

【0095】

合成例3 分解性モノマー(c)の合成

乾燥空気気流下、1, 4-ブタンジオールジアクリレート(東京化成工業(株)社製) 22.6 g (0.1モル)とメタクリル酸 18.1 g (0.21モル)、をジクロロメタン 100 g に溶解させ、p-トルエンスルホン酸のピリジン塩 0.01 g を触媒として添加し、0℃で1時間反応させた。その後室温で2時間攪拌した。p-トルエンスルホン酸のピリジン塩触媒を濾過し、有機層を飽和炭酸水素ナトリウム溶液で3回洗浄した。その後、有機層のジクロロメタンを減圧留去し、分解性モノマー(c) 35.9 gを得た。

20

【0096】

実施例1

乾燥窒素気流下、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) 5 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 200 g、メタアクリル酸 25 g、メタアクリル酸メチル 40 g、ヒドロキシエチルメタアクリレート 10 g を仕込み溶解させ、70℃で4時間攪拌反応させた。反応終了後、アルカリ可溶性ラジカル重合性ポリマー溶液を、ヘキサン 1000 g に投入して、ポリマー固体の沈殿をろ過で集めた。ポリマー固体を80℃の真空乾燥機で10時間乾燥した。

30

【0097】

このようにして得たポリマーの固体 10 g を計り、ジエチレングリコールジビニルエーテル、50 g を加えて組成物のワニスAを得た。

【0098】

得られたワニスAを用いて前記のようにシリコンウエハ上に、前処理法1に従い、130℃3分プリベークすることにより前処理後の組成物膜を作製、さらに後処理法1にしたがい160℃2分ベークすることにより後処理後の組成物膜を作製した。得られたこれらの組成物膜につき、不溶性、上記設定1によるエッチングレートの比較、剥離性等所定の評価をおこなった。

40

【0099】

実施例2

乾燥窒素気流下、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) 5 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 200 g、上記合成例1で得られた分解性モノマー(a) 25 g、メタアクリル酸 10 g、メタクリル酸 t-ブチル 10 g、2-ヒドロキシブチルメタアクリレート 3 g、連鎖移動剤として、3-メルカプトプロピオン酸エチル 3 g を仕込み溶解させ、70℃で4時間攪拌反応させた。反応終了後、ラジカル重

50

合性ポリマー溶液を、ヘキサン1000gに投入して、ポリマー固体の沈殿をろ過で集めた。ポリマー固体を80℃の真空乾燥機で10時間乾燥した。

【0100】

このようにして得たポリマーの固体10gを計り、プロピレングリコールジメタクリレート10g、酸発生剤として、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロフォスフェート3g、ラジカル発生剤として2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン2gを加えて組成物のワニスBを得た。

【0101】

得られたワニスBを用いて前記のようにシリコンウエハ上に、前処理法3に従い、30秒間紫外線照射することにより前処理後の組成物膜を作製、さらに後処理法1にしたがい160℃2分ベークすることにより後処理後の組成物膜を作製した。得られたこれらの組成物膜につき、不溶性、上記設定2によるエッチングレートの比較、剥離性等所定の評価をおこなった。

【0102】

実施例3

攪拌機をついた反応容器に、イソボルニルメタクリレート200g、2, 4-トリレンジイソシアネート566g、ジブチル錫ジラウレート2g、および2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール3gを仕込んだ。次いで、反応容器を冷却しながら、ヒドロキシエチルメタクリレート377gを、内温が25℃を超えないように攪拌しながら徐々に添加した。添加終了後、内温を20~40℃に保ちながら、さらに1時間攪拌した。ついで、ポリオキシテトラメチレングリコール（分子量650）1057gを添加し、60℃で5時間、攪拌を続けた。残留イソシアネート基が0.1重量%以下であることを確認した後、内容物を取り出し、両末端にアクリロイル基が結合したウレタンメタクリレートポリマー（重量平均分子量1230）のイソボルニルメタアクリレート溶液を得た。

【0103】

このようにして得たポリマー溶液11gを計り、1, 9-ノナンジオールジメタクリレート10g、上記合成例2で得られた分解性モノマー（c）25g、酸発生剤として、（4-メトキシフェニル）フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、3g、ラジカル発生剤として、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル2g、γ-ブチロラクトン50gを加えて組成物のワニスCを得た。

【0104】

得られたワニスCを用いて前記のようにシリコンウエハ上に、前処理法2に従い、120℃4分プレベーク後、30秒間紫外線照射することにより前処理後の組成物膜を作製、さらに後処理法1にしたがい170℃2分ベークすることにより後処理後の組成物膜を作製した。得られたこれらの組成物膜につき、不溶性、上記設定2によるエッチングレートの比較、剥離性等所定の評価をおこなった。

【0105】

実施例4

乾燥窒素気流下、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）5g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート200g、上記合成例1で得られた分解性モノマー（a）25g、メタアクリル酸エチル40g、メタクリル酸15g、連鎖移動剤として、3-メルカプトプロピオン酸2gを仕込み溶解させ、70℃で4時間攪拌反応させた。その後100℃で2時間攪拌し、残留重合開始剤を分解した後、グリシジルメタクリレート10gを添加し、80℃で3時間反応させた。反応終了後、反応性基含有ポリマー溶液を、ヘキサン1000gに投入して、ポリマー固体の沈殿をろ過で集めた。ポリマー固体を30℃の真空乾燥機で5時間乾燥した。

【0106】

このようにして得たポリマーの固体10gを計り、プロピレングリコールジメタクリレート10g、上記合成例2で得られた分解性モノマー（b）10g、酸発生剤として、ビス（p-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート3g、

10

20

30

40

50

ラジカル発生剤として、2-メチルー1[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モリフォリノプロパン-1-オン2 gを加えて組成物のワニスDを得た。

【0107】

得られたワニスDを用いて前記のようにシリコンウエハ上に、前処理法3に従い、30秒間紫外線照射することにより前処理後の組成物膜を作製、さらに後処理法2にしたがい30秒間紫外線を照射することにより後処理後の組成物膜を作製した。得られたこれらの組成物膜につき、不溶性、上記設定3によるエッチングレートの比較、剥離性等所定の評価をおこなった。

【0108】

実施例5

実施例4で得られたワニスDを用いて前記のようにシリコンウエハ上に、前処理法1に従い、130℃2分プリベークすることにより前処理後の組成物膜を作製、さらに後処理法1にしたがい170℃2分ベークの後処理操作することにより後処理後の組成物膜を作製した。得られたこれらの組成物膜につき、不溶性、上記設定3によるエッチングレートの比較、剥離性等所定の評価をおこなった。

【0109】

実施例6

実施例4で合成したポリマーを用いず、プロピレングリコールジメタクリレート10 g、上記合成例2で得られた分解性モノマー(b)10 g、酸発生剤として、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート3 g、ラジカル発生剤として、2-メチルー1[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モリフォリノプロパン-1-オン2 gを加えて組成物のワニスEを得た。得られたワニスEを用いて実施例4と同様の評価を行った。

【0110】

実施例7

多層配線構造を有する半導体装置を製造するための多層配線構造形成は、以下のように行った。下層配線に形成された層間絶縁膜上に、孔パターンにパターニングされたフォトレジスト膜を形成し、これをマスクとして、ドライエッチング法により層間絶縁膜をエッチングし、下層配線に到達する深い孔をまず形成した。次に、実施例1で得られたワニスAを塗布し、130℃3分ベークすることによって、この孔の埋め込みを行った。穴埋めされた層間絶縁膜上に、反射防止材料を形成し、さらにその上に、溝パターンにパターニングされたフォトレジスト膜を形成、その後、160℃2分処理した後、このフォトレジスト膜をマスクとして、反射防止膜、層間絶縁膜および、孔内の該組成物を同じにエッチングした。孔内の該組成物の除去と同じに溝を形成し、溝と孔に銅を埋め込み配線を形成した。さらに、配線に、層間絶縁膜を形成し、上記のように、孔、溝形成、銅埋め込み、層間絶縁膜を形成等の工程を5回繰り返すことによって多層配線構造を形成した。

【0111】

比較例1

m/pクレゾールノボラック系のOFPR-800(東京応化(株)社製)g線用ポジレジストを用いて前記のようにシリコンウエハ上に前処理法1に従い、130℃2分プリベークすることにより前処理後の組成物膜(レジスト膜)を作製、さらに後処理法1にしたがい170℃2分ベークの後処理操作することにより後処理後の組成物膜を作製した。得られたこれらの組成物膜につき、不溶性、上記設定3によるエッチングレートの比較、剥離性等所定の評価をおこなった。

【0112】

比較例2

ジエチレングリコールジビニルエーテルを1,9-ノナンジオールジメタクリレートに変更した他は、実施例1と同様にしてワニスA1を得た。得られたワニスA1を用いて実施例1と同様の評価を行った。

【0113】

10

20

30

40

50

比較例 3

ジエチレングリコールジビニルエーテルを 1, 9-ノナンジオールジメタクリレートに変更し、酸発生剤として、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロフォスフェート 3 g を添加した他は、実施例 1 と同様にしてワニス B 1 を得た。得られたワニス B 1 を用いて実施例 1 と同様の評価を行った。

【0114】

比較例 4

酸発生剤のジフェニルヨードニウムヘキサフルオロフォスフェートを使用しない他は、実施例 2 と同様にしてワニス C 1 を得た。得られたワニス C 1 を用いて実施例 2 と同様の評価を行った。

【0115】

比較例 5

ワニス A を OFPR-800 に変更し、実施例 7 と同様にして得られた深い孔上に塗布し、130℃2分バークすることによって、この孔の埋め込みを行った。穴埋めされた層間絶縁膜上に、反射防止材料を形成し、さらにその上に、溝パターンにパターニングされたフォトレジスト膜を形成、その後、170℃2分処理した後、このフォトレジスト膜をマスクとして、反射防止膜、層間絶縁膜および、孔内の OFPR-800 を同じにエッチングした。溝を形成したが、孔内の OFPR-800 の除去が行えず、銅を埋め込みによる配線を形成できなかった。

【0116】

比較例 6

ワニス A を比較例 2 で得られたワニス A 1 に変更し、実施例 7 と同様にして得られた深い孔上に塗布し、130℃3分バークすることによって、この孔の埋め込みを行った。穴埋めされた層間絶縁膜上に、反射防止材料を形成し、さらにその上に、溝パターンにパターニングされたフォトレジスト膜を形成、その後、160℃2分処理した後、このフォトレジスト膜をマスクとして、反射防止膜、層間絶縁膜および、孔内のワニス A 1 を同じにエッチングした。溝を形成したが、孔内のワニス A 1 の除去が行えず、銅を埋め込みによる配線を形成できなかった。

【0117】

実施例 1～6、比較例 1～4 の組成について表 1 に、評価結果については表 2 に示した。

【0118】

【表 1】

表1

組成物					
	ワニス	(a)成分	(b)成分	(c)成分	(d)成分
実施例1	A	ラジカル重合性ポリマー (分解性モノマー共重合なし)	ジエチレングリコールジビ ニルエーテル	無し	無し
実施例2	B	ラジカル重合性ポリマー(分解 性モノマー(a)共重合)	プロピレングリコールジメタ クリレート	ジフェニルヨードニウムヘキサ フルオロフォスフェート	2-ジメトキシ-1,2-ジフェ ニルエタン-1-オン
実施例3	C	ウレタンメタクリレートポリマー (分解性モノマー共重合なし)	1,9-ノナンジオールジメ タクリレート、分解性モノ マー(c)	(4-メトキシフェニル)フェニ ルヨードニウムトリフルオロメ タンスルホネート	2,2'-アゾビスイソプロチロニ トリル
実施例4	D	反応性基含有ポリマー (分解性モノマー(a)共重合)	プロピレングリコールジメタ クリレート、分解性モノマー (b)	ビス(p-tert-ブチルフェニ ル)ヨードニウムトリフルオロメ タンスルホネート	2-メチル-1[4-(メチルチ オ)フェニル]-2-モリフオリ ノプロパン-1-オン
実施例5	D	反応性基含有ポリマー (分解性モノマー(a)共重合)	プロピレングリコールジメタ クリレート、分解性モノマー (b)	ビス(p-tert-ブチルフェニ ル)ヨードニウムトリフルオロメ タンスルホネート	2-メチル-1[4-(メチルチ オ)フェニル]-2-モリフオリ ノプロパン-1-オン
実施例6	E	無し	プロピレングリコールジメタ クリレート、分解性モノマー (b)	ビス(p-tert-ブチルフェニ ル)ヨードニウムトリフルオロメ タンスルホネート	2-メチル-1[4-(メチルチ オ)フェニル]-2-モリフオリ ノプロパン-1-オン
比較例1	OFPR-800	ノボラック樹脂	無し	無し	無し
比較例2	A1	ラジカル重合性ポリマー (分解性モノマー共重合なし)	1,9-ノナンジオールジメ タクリレート	無し	無し
比較例3	B1	ラジカル重合性ポリマー (分解性モノマー共重合なし)	1,9-ノナンジオールジメ タクリレート	ジフェニルヨードニウムヘキサ フルオロフォスフェート	無し
比較例4	C1	ラジカル重合性ポリマー (分解性モノマー(a)共重合)	プロピレングリコールジメタ クリレート	無し	2-ジメトキシ-1,2-ジフェ ニルエタン-1-オン

【 0 1 1 9 】

【 表 2 】

表2

	ワニス	前処理	後処理	ドライエッチング処理	前処理後の組成物膜の不溶性		エッチングレート比	後処理後膜の剥離性	
					有機溶剤	アルカリ水溶液		有機溶剤	アルカリ水溶液
実施例1	A	130°C×3分	160°C×2分	Ar/CF ₄ /O ₂	不溶	不溶	1.57	溶解	溶解
実施例2	B	30秒間 紫外線照射	160°C×2分	CF ₄ /O ₂	不溶	不溶	3.76	溶解	溶解
実施例3	C	120°C×4分+30秒間 紫外線照射	170°C×2分	CF ₄ /O ₂	不溶	不溶	1.40	溶解	不溶 (スカム有り)
実施例4	D	30秒間 紫外線照射	30秒間 紫外線照射	CF ₄	不溶	不溶	4.20	溶解	不溶 (スカム有り)
実施例5	D	130°C×2分	170°C×2分	CF ₄	不溶	不溶	8.30	溶解	溶解
実施例6	E	130°C×2分	170°C×2分	CF ₄	不溶	不溶	7.10	溶解	溶解
比較例1	OFPR-800	130°C×2分	170°C×2分	CF ₄	溶解	不溶	0.25	不溶	不溶
比較例2	A1	130°C×3分	160°C×2分	Ar/CF ₄ /O ₂	溶解	溶解	0.92	溶解	溶解
比較例3	B1	130°C×3分	160°C×2分	Ar/CF ₄ /O ₂	溶解	溶解	0.98	溶解	溶解
比較例4	C1	30秒間 紫外線照射	160°C×2分	CF ₄ /O ₂	不溶	不溶	0.93	不溶	不溶

【0120】

【発明の効果】

本発明によれば、後処理法で得られた膜のエッチングレートが、前処理で得られた組成物膜のエッチングレートより高くなることから、ドライエッチング処理による除去性に優れた組成物を得ることができ、得られた組成物は、特にダマシン法を用いた多層配線構造、およびそのような多層配線構造を形成する際の有機平坦化膜や、反射防止膜等として、好適に用いることができる。

10

20

30

40

50